

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11297307  
PUBLICATION DATE : 29-10-99

APPLICATION DATE : 07-04-98  
APPLICATION NUMBER : 10094495

APPLICANT : HITACHI MAXELL LTD;

INVENTOR : KAWAI TETSUO;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 4/64 H01M 10/40

TITLE : POLYMER LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To make satisfactory applicability of a positive electrode mix and a negative electrode mix to a current collector and current collectability for making satisfactory battery performance.

SOLUTION: An metal foil having 3  $\mu$ m or more for surface roughness Rz in conformance with JIS-C-0601 is used as a current collector for a positive electrode and a negative electrode, in a polymer lithium ion secondary battery having the sheet-like positive electrode formed with a gelled positive electrode mix layer at least on one face of the current collector, a sheet-like negative electrode formed with a gelled negative electrode mix layer at least on one face of the current collector, and a polymer electrolyte layer.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-297307

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 M 4/02  
4/64  
10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 4/02  
4/64  
10/40

B  
A  
B

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-94495

(22)出願日 平成10年(1998)4月7日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 西濱 秀樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 久世 定

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 桧垣 勝弘

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマーリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 正極合剤および負極合剤の集電体への塗布性  
および集電性を良好にし、電池性能の良好なポリマーリ  
チウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 集電体の少なくとも一方の面にゲル状の  
正極合剤層を形成してなるシート状の正極、集電体の少  
なくとも一方の面にゲル状の負極合剤層を形成してなる  
シート状の負極およびシート状のポリマー電解質層を有  
するポリマーリチウムイオン二次電池において、上記正  
極および負極の集電体として、J I S - C - 0 6 0 1 に  
による表面粗度Rzが3μm以上の金属箔を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体の少なくとも一方の面にゲル状の正極合剤層を形成してなるシート状の正極、集電体の少なくとも一方の面にゲル状の負極合剤層を形成してなるシート状の負極およびシート状のポリマー状電解質層を有するポリマーリチウムイオン二次電池において、上記正極および負極の集電体として、表面粗度Rzが3μm以上の金属箔を用いたことを特徴とするポリマーリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、小型、軽量で薄型化が可能なポリマーリチウムイオン二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、電解質を固体化すると漏液の心配のない電池が得られることから、究極の電池と目されていたが、イオン伝導度が溶液系のものに比べて数桁低いなどの問題点があつたため、汎用性のある電池の出現までには至らなかった。

【0003】 ところが、近年になってポリマーを有機溶媒系の電解液とともにゲル化させると、イオン伝導度が10<sup>-3</sup> S/cm程度に向上したイオン伝導度の高いポリマー電解質が得られるようになり、これを電池の電解質として使用することにより特性の良い電池が得られるようになつたことから、ポリマー電池が再び脚光を浴びるようになつてきた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このようなポリマーリチウムイオン二次電池においては、正極、負極などの電極は、活物質、バインダ、電解液などを含んだペースト状の電極合剤を集電体に塗布し、加熱してゲル状の電極合剤層を形成することによって作製され、その集電体としては金属箔が用いられているが、その際、電極合剤の集電体への接着性や塗布性を良好にするために、電極合剤中に大量の接着剤を混入させるか、または予め集電体の表面にアセチレンブラックなどの導電材を接着剤で塗布しておき、その上に正極合剤や負極合剤などの電極合剤を塗布することが行われていた。

【0005】 しかしながら、これらの操作は、電池内に絶縁性の接着剤を導入することになり、それによって電池反応が阻害されて電池性能が低下する原因の一つになつていた。

【0006】 本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、大量の接着剤を使用することなく、正極合剤や負極合剤の集電体への塗布を可能にし、電池性能の良好なポリマーリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、正極および負極

の集電体として、表面粗度Rzが3μm以上の金属箔を用いることによって、上記課題を解決し、本発明を完成するにいたつた。

【0008】 すなわち、本発明では、正極合剤や負極合剤の集電体への接着性や塗布性を良好にするために、集電体である金属箔の表面を粗くして、集電体と正極合剤や負極合剤との接触面積を増加させ、かつ、その表面粗さによってアンカー効果を発揮させて、正極合剤や負極合剤の集電体への接着性や塗布性を良好にして、上記課題を解決したのである。

【0009】 たとえば、銅張り積層板の場合、ポリイミドなどの基材との接着効果を高めるために、銅箔の表面に瘤付け処理を行い、表面の凹凸を大きくしてアンカー効果を増加させることにより、ピール強度の増加を図っている。

【0010】 本発明のポリマーリチウムイオン二次電池における正極合剤や負極合剤は、最終的にはゲル状にするものであるため、集電体との接着性は、銅張り積層板のような強固なものではないので、通常の金属箔（表面粗度Rzは通常0.6μm程度）の表面に正極合剤や負極合剤を塗布し加熱してゲル化させただけでは充分な接着強度は得られず容易に剥がれてしまう。これに対し、表面粗度Rzを3μm以上にした金属箔を用いる場合は、正極合剤や負極合剤の金属箔への塗布性が良好になり、かつゲル化後の正極合剤や負極合剤と集電体との接着性が向上し、集電体からの剥がれも少なくなる。本発明において、表面粗度Rzとは、JIS-C-0601に規定される方法により測定された表面粗度をいい、本書において特に「JIS-C-0601による」という表示をしていない場合もJIS-C-0601に規定される方法により測定された表面粗度Rzを意味する。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 集電体として用いる金属箔の表面粗度Rzは大きいほど好ましく、特に5μm以上が好ましい。また、瘤付けされた金属箔の形状は、瘤の上に瘤が乗っている形のものがより好ましく、また表面形状が複雑なものの方がより好ましい。ただし、表面粗度Rzがあまりにも大きくなりすぎると、金属箔の強度に影響を与えるので、表面粗度Rzが3μm以上で、16μm以下、特に10μm程度までのものが好ましい。

【0012】 金属箔の表面粗度Rzを大きくする方法としては、たとえば、電気分解によって瘤付けを行う方法、バフ研磨によって表面を荒らす方法、薬品により表面をエッティングする方法など、各種の方法を採用することができる。

【0013】 集電体となる金属箔の材質としては、たとえば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼、グラファイトなどが挙げられるが、正極の集電体としてはアルミニウム箔が好ましく、また負極の集電体としては銅箔が好ましい。

## 【0014】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

## 【0015】正極での実施例

正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  10 g に、導伝材のアセチレンブラック 2 g、プロピレンカーボネートを電解液溶媒として含む電解液 6 g およびポリフッ化ビニリデン 1.2 g を加え、混合してペースト状の正極合剤を調製した。上記電解液はプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの体積比 1:1 の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を 1.22 モル/リットル溶解させて調製したものである。

【0016】このペースト状の正極合剤を表面粗度  $R_z$  がそれぞれ 0.6  $\mu\text{m}$ 、3.0  $\mu\text{m}$ 、7.4  $\mu\text{m}$ 、10.5  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の一方の面（この面の表面粗度が上記の値になっている）に塗布機を用いて塗布した。その塗布状況（塗布時および塗布後の状況）を表1に示す。なお、上記アルミニウム箔の表面粗度  $R_z$  値は JIS-C-0601 に規定される方法により測定された値である。また、上記のものを加熱してゲル化させたものを正極として用いた場合の電池性能を調べ、その結

果も表1に示した。電池は上記シート状の正極と、負極活物質であるコークス 6 g に、導伝材のアセチレンブラック 0.6 g、正極に使用したものと同様のプロピレンカーボネートを電解液溶媒として含む電解液 5 g およびポリフッ化ビニリデン 0.8 g を加えて、混合してペースト状の負極合剤を調製し、このペースト状の負極合剤を表面粗度が 8.2  $\mu\text{m}$  の銅箔の一方の面に塗布し、加熱してゲル化させて得られたシート状の負極と、トリ（エチレングリコール）ジメタクリレートとエチレングリコールエチルカーボネートメタクリレートと 2-エトキシアクリレートとからなるアクリル系モノマー混合物、その重合開始剤である過酸化ベンゾイルおよびプロピレンカーボネートを電解液溶媒として含む前記と同様の電解液の混合物を加熱してモノマーを重合させるとともにゲル化させることにより得られたシート状のゲル状電解質とを組み合わせて構成したものであり、その電池性能の比較は、20°C、0.5°C で CCCV で 4.2 V まで充電し、0.5°C で CV で 2.75 V まで放電し、そのサイクル特性を比較することによって行った。

## 【0017】

## 【表1】

アルミニウム箔の表面粗度 ( $R_z$ )	塗布状況	電池性能の比較
0.6 $\mu\text{m}$	塗布面がずれ落ち、塗布できず	電池作製不可能
3.0 $\mu\text{m}$	注意深く塗布することで塗布可能	理論値の放電容量発揮
7.4 $\mu\text{m}$	良好	理論値の放電容量発揮
10.5 $\mu\text{m}$	良好	理論値の放電容量発揮

## 【0018】負極での実施例

負極活物質であるコークスを規定量の 6 g 用い、それに導伝材のアセチレンブラック 0.6 g、前記正極に使用したものと同様のプロピレンカーボネートを電解液溶媒として含む電解液 5 g およびポリフッ化ビニリデン 0.8 g を加え、混合してペースト状の負極合剤を調製した。

【0019】このペースト状負極合剤を表面粗度  $R_z$  がそれぞれ 0.6  $\mu\text{m}$ 、3.1  $\mu\text{m}$ 、8.2  $\mu\text{m}$ 、12.2  $\mu\text{m}$  の銅箔の一方の面（この面の表面粗度が上記の値になっている）に塗布機を用いて塗布した。その塗布状況（塗布時および塗布後の状況）を表2に示す。なお、上記銅箔の表面粗度  $R_z$  値は JIS-C-0601 に規定される方法によって測定された値である。また、上記のものを加熱してゲル化させたものを負極として用いた場合の電池性能を調べ、その結果も表2に示した。電池は上記シート状の負極と、正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$

10 g に、導伝材のアセチレンブラック 2 g、プロピレンカーボネートを電解液溶媒として含む前記と同様の電解液 6 g およびポリフッ化ビニリデン 1.2 g を加えて、混合してペースト状の正極合剤を調製し、このペースト状の正極合剤を表面粗度が 7.4  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の一方の面に塗布し、加熱してゲル化させることにより得られたシート状の正極と、トリ（エチレングリコール）ジメタクリレートとエチレングリコールエチルカーボネートメタクリレートと 2-エトキシアクリレートとからなるアクリル系モノマー混合物、その重合開始剤である過酸化ベンゾイルおよびプロピレンカーボネートを電解液溶媒として含む前記と同様の電解液の混合物を加熱してモノマーを重合させるとともにゲル化させることにより得られたシート状のゲル状電解質とを組み合わせて構成したものであり、その電池性能の比較は、20°C、0.2°C で CCCV で 4.2 V まで充電し、0.5°C で CV で 2.75 V まで放電し、10 サイクルさせた

後の容量を比較することによって行った。  
【0020】

【表2】

銅箔の表面粗度 (Rz)	塗布状況	電池性能の比較
0.6 μm	塗布面が滑り、塗布不可能	電池作製不可能
3.1 μm	注意深く塗布することで塗布可能	理論値の放電容量発揮
8.2 μm	良好	理論値の放電容量発揮
12.2 μm	良好	理論値の放電容量発揮

【0021】上記表1および表2に示す結果から明らかのように、集電体として表面粗度の大きい金属箔を用いることによって、正極合剤や負極合剤中に大量の接着剤を含有させたり、金属箔の表面に予め接着剤で導伝材を塗布しておくなどの前処理をすることなく、正極合剤や負極合剤の塗布を良好に行うことができ、また、それらの金属箔を集電体として用いて作製した電池は集電体との密着性が良好であるため良好な電池性能が得られた。このことより明かなように、本発明によれば、良好な電

池性能を有するポリマーリチウムイオン二次電池を安定して製造することが可能である。

## 【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、正極および負極の集電体として、表面粗度Rzが3μm以上の金属箔を用いることによって、正極合剤および負極合剤の集電体への塗布を良好に行えるようにし、電池性能の良好なポリマーリチウムイオン二次電池を提供することができた。

## フロントページの続き

(72)発明者 横山 映理  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 杉山 拓  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 川合 徹夫  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内